

На правах рукописи

**Евдокимова Екатерина Валериевна**

**ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ  
НА ОСНОВЕ ОСИНОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки  
биомассы дерева; химия древесины

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО УГЛТУ)

Научные  
руководитель:

**Юрьев Юрий Леонидович**

доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный  
лесотехнический университет», заведующий кафедрой  
химической технологии древесины, биотехнологии и  
наноматериалов

Научный  
консультант:

**Мальцев Геннадий Иванович**

доктор технических наук, старший научный сотрудник,  
главный специалист исследовательского центра  
АО «Уралэлектромедь»

Официальные  
оппоненты:

**Пономарёв Дмитрий Андреевич**

доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный  
лесотехнический университет имени С. М. Кирова»

**Тимербаев Наиль Фарирович**

доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный  
исследовательский технологический университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится «**25**» **февраля 2021 г. в 10.00** на заседании диссертационного совета Д.212.281.02 при ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, к. 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» ([www.usfeu.ru](http://www.usfeu.ru)).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук, доцент

Шишкина Елена Евгеньевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Российская Федерация, в частности Уральский федеральный округ (УрФО), обладает большими ресурсами древесины мягколиственных пород. Запас осины в РФ составляет 3,1 млрд м<sup>3</sup>.

Древесина осины не находит промышленного применения, что связано с почти повсеместным заражением осины сердцевинной гнилью, слабой механической прочностью древесины, кроме того сейчас значительно уменьшилось потребление дров населением и резко сократился выпуск спичек. В настоящее время перед лесопромышленным комплексом стоит задача увеличения эффективности переработки осиновой древесины. Её решение возможно путем проведения процесса пиролиза с целью получения древесного угля, пользующегося спросом на рынке. В свою очередь, древесный уголь является основой для получения таких перспективных углеродных нанопористых материалов, как, например, активные угли.

Тема исследования соответствует таким приоритетным направлениям развития науки, техники и технологий в Российской Федерации как «рациональное природопользование» и «индустрия наносистем».

**Степень разработанности темы.** Вопросами переработки древесины путем пиролиза, а также получения сорбентов из древесного угля занимались такие ученые, как Н. И. Богданович, А. Н. Грачев, А. Н. Завьялов, В. Н. Козлов, В. С. Петров, В. Н. Пиялкин, Р. Г. Сафин, Р. Р. Сафин, Ю. Л. Юрьев и др. Большинство работ посвящено пиролизу древесины твердолиственных пород и березы и переработке получаемого при этом древесного угля. Вопросы получения и переработки осинового угля изучены сравнительно мало.

**Целью работы** является исследование процесса пиролиза осиновой древесины, активации полученного осинового угля, оценка свойств получаемых продуктов.

### **Задачи:**

- 1) провести анализ научно–технической информации по теме работы;
- 2) определить влияние основных действующих факторов на процесс пиролиза осиновой древесины и свойства получаемого угля;
- 3) провести активацию осинового угля и выявить оптимальный режим его получения;
- 4) оценить свойства и возможные сферы применения активного угля на основе осиновой древесины.

**Объект исследования** – активный уголь на основе осиновой древесины.

**Предмет исследования** – закономерности влияния основных факторов процесса пиролиза осиновой древесины разного качества на выход и свойства получаемого угля;

– закономерности влияния основных факторов процесса активации осинового угля на выход и свойства получаемого активного угля.

**Научная новизна заключается в следующем:**

- 1) впервые проведен сравнительный анализ выхода и качества угля при пиролизе тонкомерной и спелой осиновой древесины;
- 2) впервые получен активный уголь из осинового угля-сырца с использованием процесса активации во вращающейся печи с Z-образной вставкой;
- 3) впервые построена математическая модель активации осинового угля;
- 4) впервые показана возможность использования активного осинового угля для отделения примесей из воды и водных растворов.

**Теоретическая значимость работы.** Изучено влияние основных действующих факторов процессов пиролиза осиновой древесины и активации осинового угля на выход и качество получаемых продуктов.

**Практическая значимость работы** заключается в создании эффективной технологии переработки осиновой древесины на активные угли.

**Методология и методы исследований.** Методологической основой исследований являлись современные теоретические представления о пиролизе древесины и активации древесного угля.

Поставленные задачи решались с применением современных физико-химических методов анализа, использованием теории факторного эксперимента и компьютерного моделирования. Проверка теоретических данных и расчетов осуществлялась экспериментально в лабораторных условиях по принятым методикам и планам экспериментов.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

- 1) влияние основных действующих факторов процесса пиролиза осиновой древесины на выход и качество получаемого угля;
- 2) влияние основных действующих факторов процесса активации осинового угля на выход и качество активного угля;
- 3) влияние структуры и свойств активного угля на основе осиновой древесины на возможные сферы его применения.

**Соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности.** Результаты, выносимые на защиту, относятся к пункту 11 – Химия и технология пирогенетических производств (паспорт специальности 05.21.03 Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины)

**Достоверность выводов и результатов.** Обоснованность и достоверность результатов и выводов по работе базируются на применении научно обоснованных методов, использовании современных литературных источников. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями, в том числе в рецензируемых журналах, а также положительной оценкой представленных результатов на конференциях. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

Достоверность полученных результатов базируется на логичном, методически обоснованном подходе к постановке и решению задач, а также на успешном достижении цели исследований.

**Личный вклад автора.** Автором сформулированы основные идеи в постановке и решении задач теоретического, экспериментального и прикладного характера по теме диссертации. Под руководством автора проведены исследования по пиролизу осиновой древесины, активации осинового угля и изучению его сорбционных свойств. При непосредственном участии автора проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания, полученных образцов осинового угля.

**Апробация результатов работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных научно-технических конференциях:

– IOP Conference: Earth and Environmental Science. IV scientific-technical conference «Forests of Russia: policy, industry, science and education» (Санкт-Петербург, 2019 г.);

– Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием для молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников «Химия. Экология. Урбанистика». – Пермь, 20-21 апреля 2017 г.;

– XIV Всероссийская научно-техническая конференция «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург: УГЛТУ, 2018.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 статья в издании, индексируемом в базе данных Scopus, 2 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков и 15 таблиц.

Работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемой литературы, включающего 138 ссылок на отечественные и зарубежные работы, и 2 приложений.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, указаны положения, выносимые на защиту, структура и объем работы, а также ее апробация.

В **первом разделе** «Состояние вопроса» приведен аналитический обзор научно-технической и патентной информации по теме диссертационной работы, который показал, что не ослабевает интерес к изучению и решению проблем переработки растительного сырья методом пиролиза. Исследователей и изобретателей интересует как классический, так и низкотемпературный пиролиз (торрефикация).

Пиролиз древесины разных пород, направленный на получение древесного угля, постоянно развивается. В то же время, как выяснилось, слабо исследованы такие процессы, как пиролиз осиновой древесины и дальнейшая переработка получаемого угля. Для России исследования в этом

направлении имеют высокую актуальность в связи с огромными, но слабо используемыми запасами осинового древесины.

Во **второй главе** описаны методики получения и анализа активных древесных углей на основе осинового древесины, определениях их структуры, свойств и расчета сорбционных и кинетических характеристик.

В **третьей главе** описаны результаты экспериментальных исследований по пиролизу тонкомерной и смелой древесины, изучается влияние качества сырья и технологических факторов на выход и технические характеристики древесного угля, активации осинового угля водяным паром на выход и свойства полученного активного угля.

Так как основной объем промышленного ДУ производится в интервале конечной температуры пиролиза 500...600 °С, особое внимание было уделено именно этому диапазону, но для изучения степени влияния действующих факторов исследования проводились и в соседних диапазонах температур – 400...500 °С и 600...700 °С. Для исследования брались образцы спелой и тонкомерной осинового древесины.

В качестве функций отклика были приняты следующие:

- $Y_1$  – выход угля, %;
- $Y_2$  – содержание нелетучего углерода, %;
- $Y_3$  – суммарный объем пор, см<sup>3</sup>/г;
- $Y_4$  – кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup>;
- $Y_5$  – активность по йоду, %.

В каждом опыте определялась и зольность полученного угля.

Обработка данных позволила адекватные модели процесса пиролиза. В таблице 1 приведены технические характеристики древесных углей, полученных из тонкомерной осинового древесины.

Таблица 1 – Характеристики древесного угля, полученного из тонкомера

Факторы пиролиза		Показатели				
Температура , °С	Продолжи- тельность, мин	Выход, %	Содержание НУ, %	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Активность по йоду, %
$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
400	20	26,1	74	2,8	0,29	4
400	40	24	77	2,5	0,28	4
500	20	21,9	82	3,5	0,24	10
500	40	20,7	84	3,1	0,23	11
600	20	19,1	85	3,4	0,23	18
600	40	18,6	87	2,9	0,22	18
700	20	17,8	87	2,8	0,25	18
700	40	17	88	2,1	0,25	18

После обработки данных были найдены коэффициенты уравнений регрессии, которые проверялись на значимость с помощью критерия Стьюдента. Затем были получены и проверены на адекватность регрессионные уравнения.

В таблице 2 приведены технические характеристики ДУ, полученных из спелой осиновой древесины. После обработки полученных данных были найдены и проверены на значимость коэффициенты уравнений регрессии. Далее были получены и проверены на адекватность регрессионные уравнения и построены зависимости выхода осинового ДУ и адсорбционной активности по йоду (рисунок 1 и 2).

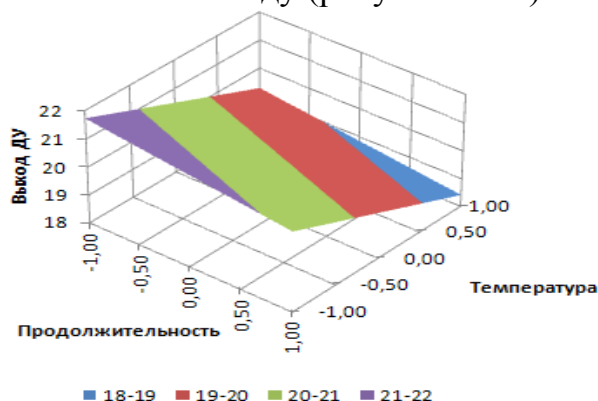


Рисунок 1 – Зависимость выхода ДУ от продолжительности и температуры пиролиза (500...600 °С)

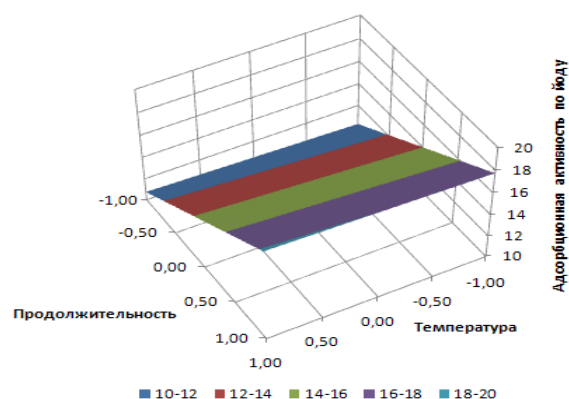


Рисунок 2 – Зависимость адсорбционной активности по йоду от продолжительности и температуры пиролиза (500...600 °С)

Тонкомерная древесина является наиболее рыхлой, что делает ее древесную матрицу, а, следовательно, и углеродную матрицу наименее устойчивой к действию температуры. Открытая микропористость ДУ из тонкомерной древесины развита лучше по сравнению с образцом из спелой осиновой древесины.

Таблица 2 – Характеристики ДУ, полученного из спелой древесины осины

Факторы пиролиза		Показатели				
Температура , °С	Продолжи- тельность, мин	Выход, %	Содержание НУ, %	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Активность по йоду, %
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
400	20	30,4	76	1,4	0,22	3
400	40	25,9	79	1,4	0,22	5
500	20	24	82	1,8	0,18	8
500	40	21,2	85	1,6	0,2	8
600	20	20,1	87	1,7	0,19	13
600	40	18,9	89	1,5	0,21	13
700	20	17,8	90	1,2	0,23	14
700	40	17,3	92	1,1	0,25	14

У обоих образцов в интервале температур 600...700 °С отмечается стабилизация показателя «адсорбционная активность по йоду», и дальнейшее увеличение его возможно только за счет проведения активации.

Для двух образцов наблюдалась сходная картина влияния температуры и продолжительности процесса на свойства древесных углей. Выход древесного угля падает с увеличением температуры (рисунок 3), содержание нелетучего углерода и зольность увеличиваются. Изменения таких свойств, как суммарный объем пор, кажущаяся плотность и активность по йоду, носят экстремальный характер. С увеличением температуры суммарный объем увеличивается вплоть до температуры 500 °С. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается некоторое уменьшение объема пор.

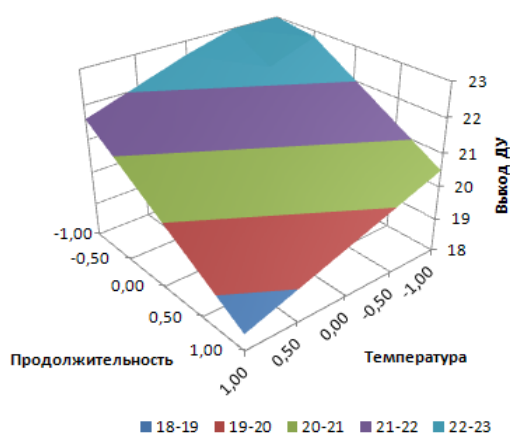


Рисунок 3 – Зависимость выхода ДУ от продолжительности и температуры пиролиза (500...600 °С)

В дальнейших исследованиях полученные уравнения регрессии использовались для определения оптимальных параметров технологических режимов получения древесного угля. При использовании ДУ в качестве товарного продукта задачи оптимизации формулировались с учетом требований, предъявляемых к древесным углям марки Б. Древесный уголь из тонкомера не соответствует требованиям стандарта по показателям «кажущаяся плотность» и «зольность». Для ДУ из спелой древесины в исследуемом диапазоне находились значения переменных, обеспечивающие максимизацию выхода ДУ ( $Y_1$ ), при ограничениях, накладываемых техническими требованиями на содержание нелетучего углерода ( $Y_2$ ) > 90 % и на кажущуюся плотность ( $Y_4$ ) > 0,37 г/см<sup>3</sup>. При этом целью нашей работы являлось получение ДУ как сырья для активации, для которого содержание нелетучего углерода и кажущаяся плотность имеют второстепенное значение по сравнению с потенциалом развития пористой структуры. Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что организация процесса пиролиза осиновой древесины при конечной температуре пиролиза 600 °С и продолжительности 40 минут обеспечивает приемлемый выход ДУ при



максимально высоком суммарном объеме пор и хорошо развитой микропористости.

По результатам исследования процесса пиролиза можно сделать вывод, что ДУ, полученный из спелой осиновой древесины при температуре не менее 600 °С, имеет сформированную углеродную матрицу и может использоваться в качестве сырья для активации.

При переработке ДУ может образоваться большое количество мелкой фракции. В этой связи показано, что целесообразно организовывать производство древесноугольных брикетов (ДУБ), которые выгодно отличаются от стандартного ДУ существенно более высокими прочностью и плотностью.

Сравнивая выход и свойства ДУ, полученного из тонкомерной и спелой осиновой древесины, можно увидеть некоторые различия. Выход угля из спелой осиновой древесины выше, чем из тонкомера, однако при конечной температуре пиролиза выше 600 °С это различие сглаживается и становится практически несущественным. Содержание нелетучего углерода в осиновом угле, полученном из спелой древесины, примерно на 2...3 % выше, чем в угле из осинового тонкомера. Суммарный объем пор осинового угля на основе тонкомерной древесины, примерно на 1 см<sup>3</sup>/г выше, чем угля на основе спелой осиновой древесины.

Кажущаяся плотность угля из спелой осиновой древесины выше, чем угля из тонкомера, но после конечной температуры пиролиза 600 °С это различие сглаживается. Суммарный объем пор и кажущаяся плотность осинового угля имеют экстремальные значения (объем пор – максимум, кажущаяся плотность – минимум) в интервале конечной температуры пиролиза 500...550 °С. Этот факт можно объяснить трансформацией структуры угля, а именно – переходом углеродной матрицы из рыхлого в более упорядоченное состояние.

Активность осинового угля по йоду при невысокой конечной температуре пиролиза примерно на 4 % выше у угля из тонкомера, чем у полученного из спелой древесины, но после 600 °С этот показатель практически не растёт.

## **Получение активного угля на основе осиновой древесины**

Для активации мы использовали образец промышленного осинового ДУ (ГОСТ 7657), полученный из спелой осиновой древесины на модульной пиролизной установке типа МПРУ при конечной температуре пиролиза 600 °С. Для определения показателей качества ДУ и АУ использовались общепринятые методы анализа. Исходный осиновый уголь имел типичные показатели качества, такие, как зольность, содержание нелетучего углерода и влажность (2,5, 84 и 1,2 % соответственно).

При производстве АУ наименьшую экологическую опасность представляет активация с помощью водяного пара. Для ее проведения мы рекомендуем использовать вращающуюся печь, снабженную Z-образной вставкой. Использование такого аппарата дает возможность получать АУ стандартного качества.

Для получения адекватных зависимостей процесса активации осинового угля был выбран план ПФЭ 2<sup>3</sup>. Диапазон значений факторов составил: температура процесса активации ( $X_1$ ) – 760 или 820 °С, удельный расход водяного пара ( $X_2$ ) – 1,3 или 1,8 кг/кг ДУ (таблица 3). Продолжительность активации (на основании ранее проведенных опытов) находилась в пределах ( $X_3$ ) – 90 или 120 минут. Функции отклика – выход АУ ( $Y_1$ , %), адсорбционная активность по йоду ( $Y_2$ , %), адсорбционная активность по мелассе ( $Y_3$ , %), адсорбционная активность по метиленовому синему ( $Y_4$ , %). Матрица планирования и результаты показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Матрица планирования и результаты эксперимента

Факторы			Функции отклика			
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$
-1	-1	-1	68,1	68,1	107,8	201,3
-1	-1	1	65,1	67,7	272,3	254,6
-1	1	1	52,1	77	97,5	189,3
-1	1	-1	53,6	77,6	274,7	267,6
1	1	1	39,9	85,6	261,9	255,2
1	1	-1	43,2	85,2	291,7	263,8
1	-1	1	54,1	75,9	263,2	288,8
1	-1	-1	56,4	75,4	252	216,0

В результате эксперимента выяснено, что на выход АУ, как из осины, так и из березы, в большей мере влияет удельный расход пара. Несколько меньшее влияние имеет температура процесса активации, а влияние продолжительности процесса в исследованном диапазоне является незначимым, что видно из уравнения регрессии (1), адекватно описывающего влияние основных действующих факторов на выход и свойства АУ:

$$Y_1 = 54,03 - 5,68X_1 - 6,86X_2. \quad (1)$$

Более сильное влияние удельного расхода пара показывает и уравнение регрессии (2) относительно активности осинового АУ по йоду:

$$Y_2 = 76,6 + 3,9X_1 + 4,8X_2. \quad (2)$$

Микропористая структура осинового АУ развита примерно на 15...20 % лучше, чем в березовом АУ, полученном в тех же условиях, на что указывает показатель активности по йоду. Т.о., он может использоваться в тех же сферах, как и стандартный уголь БАУ. Как и другие АУ, полученные на основе древесины, пористая структура осинового АУ имеет все типы пор – микропоры, мезопоры и макропоры. На рисунке 4 изображена поверхность отклика для выхода активного угля. Максимальный выход продукта достигается при удельном расходе пара 1,3 кг/кг ДУ и температуре 760 °С.

На рисунке 5 отображена зависимость адсорбционной активности по йоду от основных действующих факторов процесса активации осинового угля. Видно, что даже при минимальных значениях температуры процесса активации 760 °С и удельного расхода пара 1,3 кг/кг ДУ, показатели адсорбционной активности по йоду соответствуют требованиям ГОСТ 6217–74.

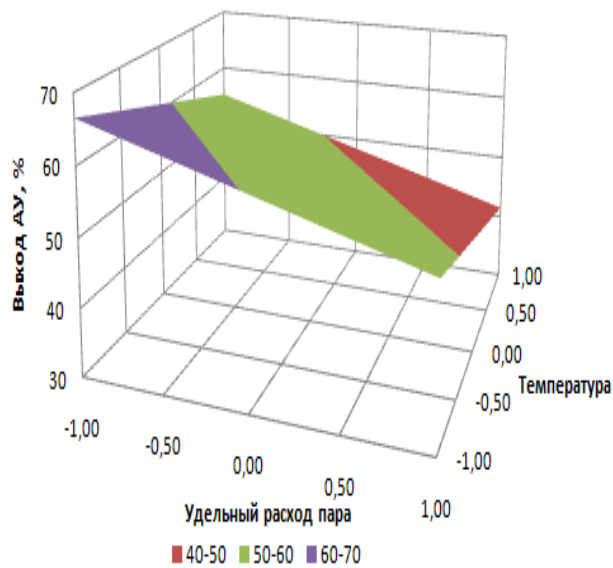


Рисунок 4 – Зависимость выхода активного угля от температуры процесса активации и удельного расхода пар

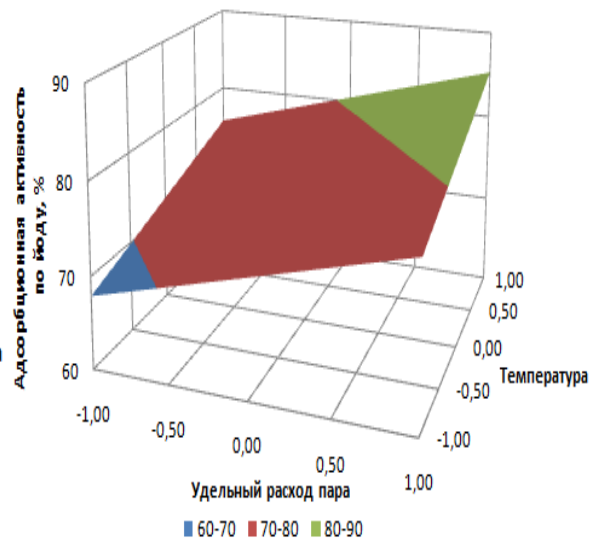


Рисунок 5 – Зависимость адсорбционной активности по йоду от температуры процесса активации и удельного расхода пара

Далее была построена математическая модель активации осинового угля. Цель операции – достижение максимально возможной адсорбционной активности по йоду при активации угля.

В пакете “Excel” с помощью функции “Регрессия” получено следующее полиномиальное уравнение 5D для  $Y_{(1,2,3,4)}$ :

$$Y \cdot 10^{-1}_{(1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(X_1 \cdot 10^{-2}, X_2, X_3 \cdot 10^{-1}, X_4 \cdot 10^{-1}) = -35,949 + 29,239X_1X_2 + 3,28X_1X_3 + 11,172X_1X_4 - 66,615X_2X_4 - 4,4X_1^2 - 2,065X_2^2 - 8,837X_3^2 + 0,126X_4^2; R_{(1,2,3,4)}^2 = 0,998.$$

Для проверки адекватности полиномиального уравнения 5D для функции  $Y_{(1,2,3,4)}$  провели дополнительные эксперименты по активации ДУ с не использованными ранее значениями исследованных технологических параметров процесса. Полученные экспериментальные значения на величину адсорбционной активности АУ по йоду сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению  $Y_{(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ . Величина средних расхождений между экспериментальными и рассчитанными значениями активности АУ по йоду не превышает 3,4 %. Наибольшие расхождения от величины опытных значений переменной  $Y_{(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$  выявлены для граничных значений в интервалах параметров  $X_1 - X_4$  (таблица 4).

На основе экспериментальных данных нами построена адекватная математическая модель активации осинового угля и установлена максимально возможная величина адсорбционной активности полученного активного угля по йоду.

Таблица 4 – Экспериментальные и расчётные значения остаточных концентраций

$X_1 \cdot 10^{-2}$ , °C	$X_2$ , кг/кг	$X_3 \cdot 10^{-1}$ , мин	$X_4 \cdot 10^{-1}$ , %	$Y_1 \cdot 10^{-1}$		$\Delta Y_1/Y_{1(экc)}$ , %
				Опытные значения	Расчётные значения	
7,5	1,3	1,2	3,2	7,112	7,236	1,82
8,7				14,827	14,936	0,73
7,6	1,2			7,905	7,973	0,86
	2,2			10,35	10,0	3,38
	1,3	0,95		6,95	6,88	1,01
		1,4		8,543	8,752	2,45
		1,2	2,5	9,102	9,044	0,64
			6,5	6,95	6,81	2,01

Далее при обработке результатов использовали методы Horvath – Kawazoe, BET, ВЈН. В качестве объекта сравнения был выбран промышленный образец активного угля БАУ-А, который соответствовал всем требованиям ГОСТ 6217-74.

Результаты определения удельной поверхности и основных характеристик пористой структуры показаны в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики пористой структуры активных углей

Образец АУ	Средняя ширина микропор, нм (Horvath- Kawazoe)	Средняя ширина мезопор, нм (BET)	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г (BET)	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г (BET)	Удельная поверхность, мезопор, (1,7- 50 нм) м <sup>2</sup> /г (ВЈН)
БАУ-А	1,12	2,49	0,38	623	96,6
АУ 90 мин	1,15	3,02	0,35	465	135
АУ 120 мин	1,13	4,71	0,74	627	294

Из данных таблицы 5 видно, что изменение продолжительности процесса активации оказывает существенное влияние практически на все характеристики пористой структуры АУ, получаемого на основе осиновой древесины. С увеличением продолжительности активации увеличиваются средняя ширина и удельная поверхность мезопор, а также общий объем и удельная поверхность пор. Вместе с тем средняя ширина микропор несколько снижается.

Все это, по нашему мнению, указывает на развитие в АУ вторичной мезопористой структуры с увеличением продолжительности процесса активации. В нашем случае увеличение продолжительности активации на 30 минут увеличило удельную поверхность мезопор почти на 160 м<sup>2</sup>/г, т.е. более чем в два раза. Общая удельная поверхность осинового АУ при этом превысила показатель, характерный для стандартного активного угля марки БАУ-А.

Можно предположить, что поскольку осиновый АУ имеет сходную структуру с аналогичным березовым АУ, то они будут иметь практически

одинаковую сферу применения. В частности, это относится к возможности их использования для извлечения белков и полифенолов из пива и сусла.

Вид изотерм, полученный при сорбции азота образцами АУ из осиновой древесины при одинаковой температуре активации и удельном расходе пара на активацию ( $760^{\circ}\text{C}$  и  $1,3$  кг пара/кг исходного ДУ, соответственно), но отличающихся продолжительностью процесса активации (90 и 120 минут), показан на рисунке 6. Эти изотермы отличаются видом: 90–минутная подобна изотерме Ленгмюра, описывающей процесс монослойной адсорбции; изотерма для сорбции на АУ, полученном при 120–минутной продолжительности активации, подобна изотерме БЭТ (полислойная адсорбция). Также изотермы отличаются величиной предельной адсорбции. Если 90–минутная вышла на плато и можно определить величину предельной адсорбции по плато, то 120–минутная не вышла на плато, т.е. состояние полного насыщения еще не достигнуто.

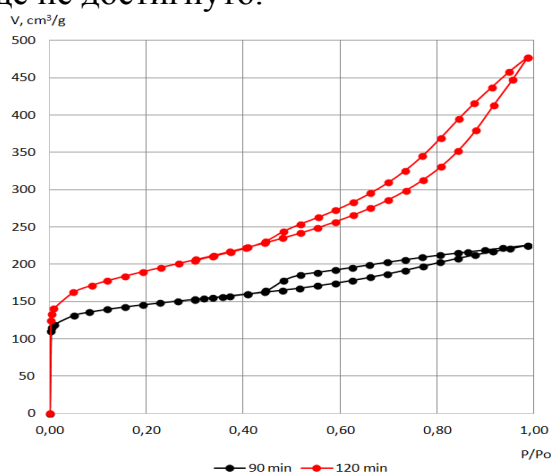


Рисунок 6 – Изотермы сорбции азота осиновым АУ

На рисунке 7 показано распределение микропор АУ по размерам, а на рисунке 8 – распределение мезопор. Полученные результаты показывают, что основное количество микропор в осиновом АУ имеет размеры в пределах  $1 \dots 1,2$  нм, а основное количество мезопор – в пределах  $3 \dots 5$  нм.

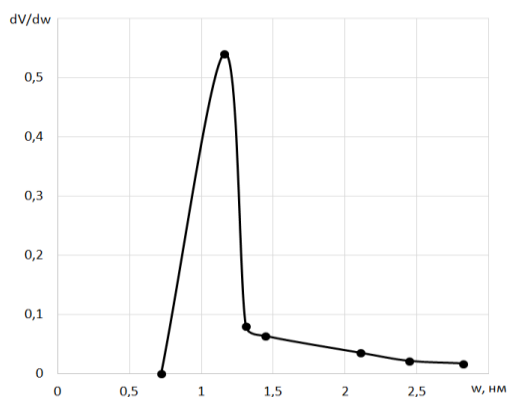


Рисунок 7 – Распределение микропор по размерам

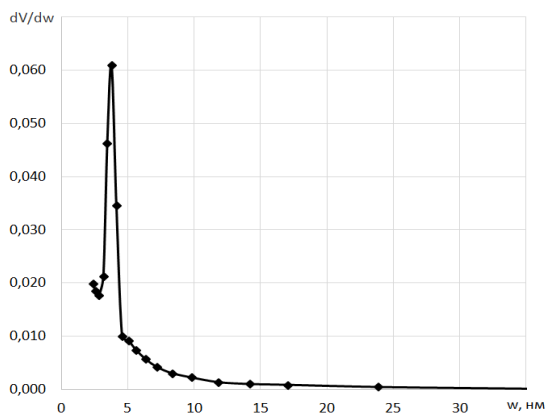


Рисунок 8 – Распределение мезопор по размерам

Сравнительно быстрое развитие вторичной микро- и мезопористости в течение процесса активации осинового угля во многом объясняется применением в качестве агента активации чистого водяного пара, а не смеси его, например, с дымовыми газами.

Анализ полученных нами экспериментальных данных позволяет сделать некоторые выводы относительно эффективности проведения активации осинового угля и свойств получаемого АУ.

При использовании вращающейся печи с Z-образной вставкой возможно получение АУ со свойствами, соответствующими стандарту на дробленый уголь типа БАУ.

Экспериментальные данные показали, что для активации лучше использовать уголь из спелой осины, а не из тонкомера, поскольку значения зольности у осинового угля из тонкомера сравнительно высокие и не могут гарантировать соблюдение этого показателя в товарном АУ.

Исследование структуры осинового АУ показало, что в нем преобладают микропоры размером 1...1,2 нм и мезопоры, основной объем которых имеет размеры 3...5 нм.

Поскольку одним из лимитирующих факторов соблюдения стандартного качества получаемого дробленого АУ из осины является зольность исходного угля-сырца, необходимо применять технологию, обеспечивающую сравнительно высокий выход продукта. В наших исследованиях это условие выполнялось путем использования Z-образной вставки в печи активации.

#### **Технология переработки осинового угля**

Нами предлагается технология, обеспечивающая получение до 1000 т/год АУ марок типа БАУ. Для производства указанного объема производства АУ потребуется около 1600 т/год угля, произведенного из осиновой древесины.

Технология производства осинового АУ включает стадии активации ДУ, охлаждения и фасовки АУ.

По нашему мнению, наиболее эффективным аппаратом для активации ДУ является вращающаяся барабанная печь с Z-образной вставкой. Активирующий агент – водяной пар подается во внутреннее пространство Z-образной вставки вместе с исходным углем-сырцом. Для активации угля-сырца, полученного из осиновой древесины, рекомендуется режим активации, выявленный нами экспериментально, а именно: температура процесса активации 760 °С, удельный расход пара 1,3 кг/кг ДУ, продолжительность процесса (без учета вспомогательных операций) – два часа.

Применение вставки дает возможность использовать кондуктивный метод подвода тепла, т. е. избежать разбавления активирующего агента (водяного пара) инертным теплоносителем, состоящим из азота и углекислого газа.

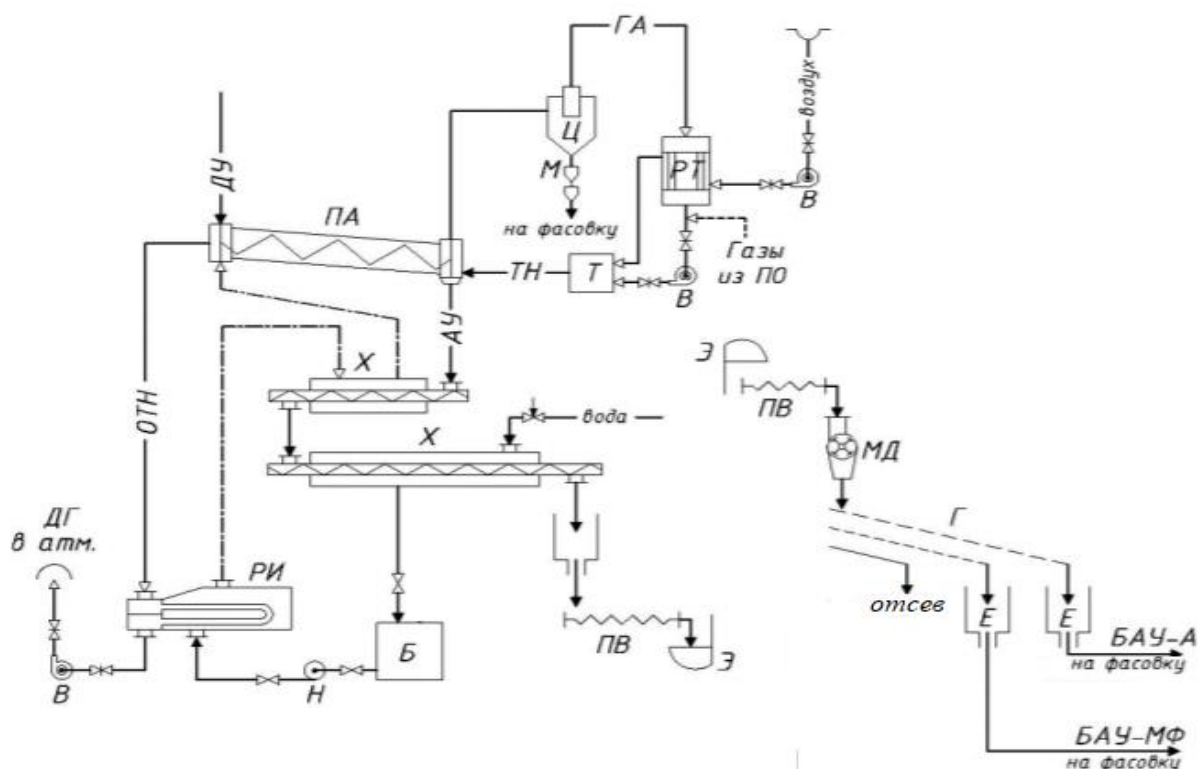


Рисунок 9 – Технологическая схема активации осинового ДУ

Полученный из осиновой древесины ДУ подается в печь активации, которая представляет собой аппарат барабанного типа с Z-образной вставкой. Эндотермический процесс активации проводится путем внешнего теплообмена. Для этой цели предусмотрено использовать тепло от сжигания газов активации в топке.

Активный уголь, образовавшийся в печи активации, имеет высокую температуру. Поэтому он сначала поступает на охлаждение в шнековый холодильник первой ступени ( $X_1$ ), где охлаждается водяным паром до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем в шнековый холодильник ( $X_2$ ), где охлаждается водой примерно до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вода-хладоагент проходит три стадии подогрева ( $X_2$ , РИ,  $X_1$ ) и в виде перегретого пара используется в качестве активирующего агента в процессе активации.

Сразу после охлаждения до температуры ниже  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  АУ через бункер винтовым питателем подается на цепной элеватор, а затем на грохот. Здесь происходит разделение активного угля на три фракции. Отсеб (размером менее  $0,5\text{ мм}$ ) может использоваться в качестве порошкового активного угля марки ОУ или направляться на производство брикетов. Средняя фракция поступает на продажу как АУ марки БАУ-МФ. Крупная фракция с размерами частиц  $1\ldots 3,6\text{ мм}$  в дальнейшем используется как АУ марки БАУ-А.

Горячие ГА на выходе из печи активации отделяются от пыли активного угля в циклоне и через рекуператор вентилятором подаются на

сжигание в топку. Угольная пыль из циклона выходит через затвор типа мигалка и может быть реализована в качестве порошкового угля или направлена на производство брикетов. Горячий теплоноситель с температурой около 950 °С подается в печь активации и движется противотоком к углю. Отработанный теплоноситель после печи активации с температурой 530...535 °С направляется в рекуператор – испаритель. В рекуператоре он отдает часть тепла на испарение воды и получение в дальнейшем водяного пара для проведения собственно активации. Охлажденный отработанный теплоноситель в виде дымовых газов выбрасывается в атмосферу вентилятором.

Разработанная технология УМ позволяет примерно в два раза увеличить стоимость продукции, производимой в настоящее время из 1 м<sup>3</sup> осиновой древесины и обеспечить устойчивое развитие предприятий лесного комплекса.

Выход ДУ при пиролизе спелой осиновой древесины влажностью 20 % в выбранном нами режиме пиролиза составляет около 28 %

Выход АУ при выбранном режиме активации составляет около 70% от загрузки исходного угля-сырца. При переработке осинового угля удельный расход пара на активацию составляет 1,3 кг/кг ДУ.

### **Изучение сорбционных свойств активного осинового угля**

По нашему мнению, АУ на основе осиновой древесины может быть использован для очистки природных и техногенных сточных вод, в том числе для очистки вод оборотного цикла предприятий горно-металлургического комплекса.

Для исследования сорбционных свойств активного угля на основе осиновой древесины нами проведен эксперимент по извлечению наиболее характерных для вод Уральского региона ионов железа, цинка, меди и нитрат-ионов из водных растворов. В качестве модельных использовали государственные стандартные образцы (ГСО) растворов заданной концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Обработка проводилась для каждого элемента, в статических условиях при температуре 21 °С. Навеска активного осинового угля во всех случаях составляла 0,5 г., объем пробы с известной концентрацией компонента – 50 см<sup>3</sup>. После обработки в течение заданной продолжительности контакта уголь отделялся и проводился анализ обработанного раствора.

На основании полученных данных рассчитаны степени извлечения компонентов, зависимости некоторых от продолжительности обработки представлены на рисунках 10 и 11. Для оценки сорбционных свойств активного угля на основе осиновой древесины проводили сравнительный анализ со стандартным березовым АУ марки БАУ.



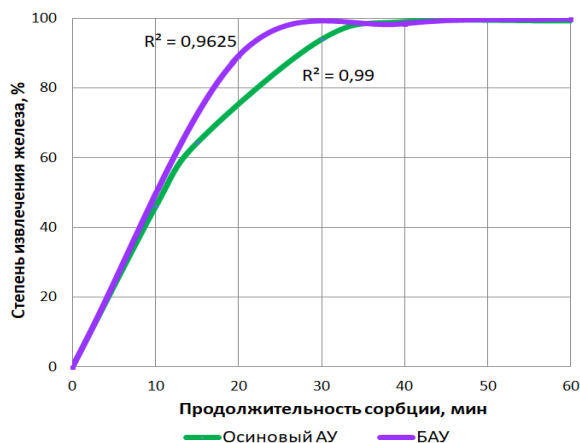


Рисунок 10 – Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ

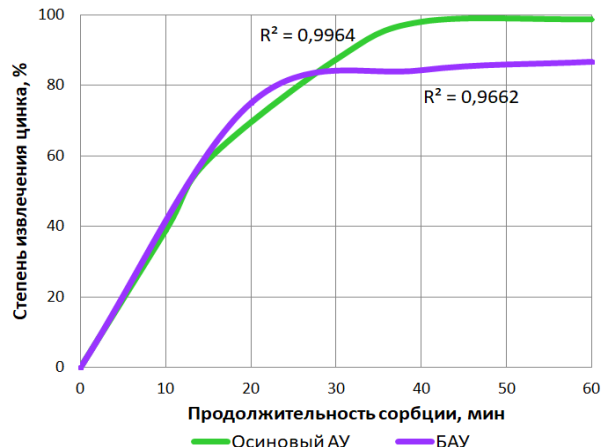


Рисунок 11 – Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Zn}^{2+}$ , от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ

Из рисунка 10 видно, что оба угля, и БАУ и осиновый АУ, обладают высокой сорбционной способностью к поглощению ионов железа. Сорбция данного компонента БАУ протекает достаточно активно и максимальная степень извлечения, равная 99 %, достигается при 25 минутном контакте, в то время как при сорбции осиновым АУ данное значение достигается после 35 минутного контакта. Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ описывается полиномиальной зависимостью второй степени. Высокий показатель  $R^2$  свидетельствует о высокой достоверности полученных значений.

Как видно из рисунка 11 максимальная степень извлечения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  АУ на основе осиновой древесины составляет 99 %, в то время как при обработке БАУ 87 %. Следует отметить, что при использовании БАУ активная сорбция идет в течение первых тридцати минут, после чего концентрация ионов цинка практически не меняется.

По полученным данным построен график зависимости сорбции от продолжительности обработки АУ (рисунок 12). Как видно на графике, наиболее эффективно сорбируются ионы  $\text{Cu}^{2+}$ .

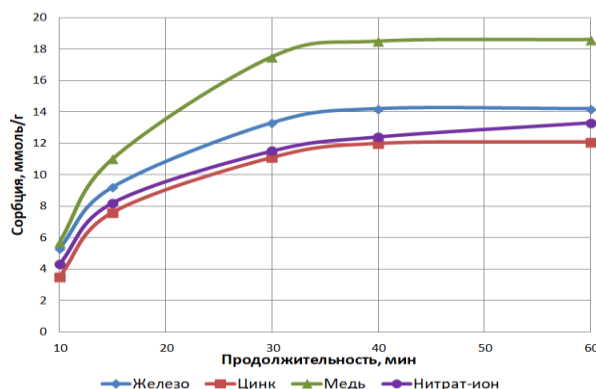


Рисунок 12– Зависимость сорбции от продолжительности обработки

По экспериментальным данным нами рассчитана константа скорости адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  на осиновом АУ. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Константы скорости адсорбции

Компонент	Модуль отношения угля к объему раствора	Сорбция, ммоль/г	Константа скорости адсорбции, мин <sup>-1</sup>
$\text{Fe}^{3+}$	0,01	14,2	0,0332
$\text{Zn}^{2+}$	0,01	12,1	0,0371
$\text{Cu}^{2+}$	0,01	18,6	0,0163
$\text{NO}_3^-$	0,01	13,3	0,0121

Как видно из данных таблицы 6 скорость адсорбции  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  почти в 3 раза выше, чем скорость  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что активный древесный уголь на основе осинового древесина обладает сравнительно высокими сорбционными свойствами относительно извлечения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Наиболее высокие значения достигаются при сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ : 18,6 ммоль/г, затем  $\text{Fe}^{3+}$  – 14,2 ммоль/г, далее  $\text{NO}_3^-$  13,3 ммоль/г, более низкие для  $\text{Zn}^{2+}$ , – 12,1 ммоль-г. Поэтому осиновый АУ можно охарактеризовать как хороший сорбент с высокой сорбционной емкостью, продолжительность контакта с углем должна быть не менее 40 минут, что отражено на рисунке 10 где показаны зависимости величины сорбции вышеуказанных ионов от продолжительности обработки осиновым АУ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено влияние режимных факторов пиролиза на выход и качество угля из спелой и тонкомерной осинового древесины.

Экспериментально доказано, что на основе осинового угля можно получать активный уголь, соответствующий требованиям действующего стандарта на дробленый активный уголь типа БАУ.

Изучено влияние основных факторов активации и построена математическая модель активации осинового угля.

На основании полученных данных низкотемпературной адсорбции азота экспериментально определены удельная поверхность и распределение пор по размерам для осинового АУ. Показано, что удельная поверхность мезопор может достигать 290 м<sup>2</sup>/г.

Осиновый АУ обладает высокими сорбционными свойствами относительно извлечения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Результаты независимой экспертизы полученного АУ показали, что он может применяться для очистки природных вод и в технологии очистки вод оборотного цикла предприятий горно – металлургического комплекса.

Разработана технологическая схема производства АУ из осинового древесины мощностью 1000 тонн/год, обеспечивающая выход продукта до 70 % от количества исходного угля.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### В изданиях из списка ВАК:

1. **Евдокимова, Е. В.** Особенности структуры и свойств активных углей, полученных из осиновой древесины / Е. В. Евдокимова, Т. М. Панова, Ю. Л. Юрьев // Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 2. – С. 87–92.
2. **Евдокимова, Е. В.** Влияние удельного расхода пара и температуры процесса активации на выход и качество активного осинового угля / Е. В. Евдокимова, Ю. Л. Юрьев // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2018. – № 224. – С. 273–279.

### Прочие публикации:

3. **Yevdokimova, E. V.**, Options for processing of aspen wood to carbon materials / E. V. Yevdokimova, T. M. Panova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IV scientific-technical conference "Forests of Russia : Policy, industry, science and education» – 2019. – С. 012082.
4. **Евдокимова, Е. В.** О возможности применения активных углей для сорбции растительных белков и полифенолов / Е. В. Евдокимова, Ю. Л. Юрьев // Леса России и хозяйство в них. – 2018. – № 3 (66). – С. 72–76.
5. **Евдокимова, Е. В.** Исследование возможности применения модифицированных древесных углей для повышения стойкости пива / Е. В. Евдокимова, Т. М. Панова, Ю. Л. Юрьев // Химия. Экология. Урбанистика. – 2017. – Т. 2017. – С. 485–491.
6. **Евдокимова, Е. В.** Некоторые особенности получения активного осинового угля / Е. В. Евдокимова // Леса России и хозяйство в них. – 2017. – № 4 (63). – С. 67–72.
7. **Евдокимова, Е. В.** Влияние активного угля на степень извлечения полифенолов из пивного сусла / Е. В. Евдокимова, Т. М. Панова, Ю. Л. Юрьев // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20. № 6. – С. 124–126.
8. **Евдокимова, Е. В.** Некоторые характеристики процесса сорбции белков и полифенолов на активном угле / Е. В. Евдокимова, Э. З. Хаснуллин, Т. М. Панова, Ю. Л. Юрьев // Леса России и хозяйство в них. – 2016. – № 3 (58). – С. 64–67.

### Свидетельство о регистрации программ для ЭВМ:

9. Юрьев, Ю. Л. Программа расчета выхода и качества осинового угля Ю. Л. Юрьев, Е. В. Побединский, **Е. В. Евдокимова** // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2020613124, 10.03.2020. Заявка № 2020612135 от 27.02.2020.
10. Юрьев, Ю. Л. Программа исследования параметров активированного угля / Ю. Л. Юрьев, Е. В. Побединский, **Е. В. Евдокимова** // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2019617001, 03.06.2019. Заявка № 2019613052 от 25.03.2019.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенной подписью и указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, наименования организации, должности и ученой степени (с указанием шифра специальности, по которой была защищена диссертация) лица, составившего отзыв, просим направлять по адресу: 620100 г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, УГЛТУ, диссертационный совет Д.212.281.02, e-mail: [d21228102@yandex.ru](mailto:d21228102@yandex.ru).

Подписано в печать ..... Объем 1,0 п.л. Заказ № . Тираж 100 экз. 620100 г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37. ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет». Сектор оперативной полиграфии РИО.